





PTO

BA

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF REDUCED SULFUR DYES

Patent number: DE1906083
Publication date: 1970-08-13
Inventor: HELD DR CHRISTIAN; AMAN DR HORST; FRIND DR HORST
Applicant: CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG
Classification:
- **International:** D06P1/30
- **European:** C09B49/00; D06P1/30
Application number: DE19691906083 19690207
Priority number(s): DE19691906083 19690207

Also published as:

 US3640803 (A1)
 NL7001064 (A)
 GB1262062 (A)
 FR2037358 (A5)
 CH494264 (A5)

Abstract not available for DE1906083

Abstract of corresponding document: **US3640803**

The dyeing behavior of a sulfur dyestuff, whether water soluble or water insoluble, is improved by electrolytic reduction. This reduction is performed in a cell in which the dyestuff is used as the catholyte. An ionic agent, such as salt or lye may be used to improve the conductivity of the catholyte. The dyestuff concentration in the cell ranges from about 5 to 50 percent by weight and 10 to 20 percent by weight is particularly effective. A porous clay diaphragm separates the anolyte and catholyte. The anolyte is for example, an aqueous lye or salt solution. The cathode is a material having relatively high hydrogen overvoltage, such as lead and alloy steels. The anode is a noble metal such as platinum or graphite. The catholyte is agitated during the reduction and its temperature is maintained from about 25 DEG to 200 DEG C. and preferably from 50 DEG to 80 DEG C. A current density of about 0.005 to 0.05 A./cm.2 is employed and preferably maintained from 0.01 to 0.04 A./cm.2. The reduction has an energy demand from about 0.5 to 1 kWh./kg. The termination of the reduction of water-insoluble sulfur dyestuff is determined by a spot analysis test. The end of the reduction of water-soluble sulfur dyestuffs is determined relative to hydrogen formation. After the electrolytic reduction has been terminated, the catholyte is stabilized by adding any of a number of suitable reducing agents.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

51

Int. Cl.:

C 09 b, 49/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 22 a, 29/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 906 083

Aktenzeichen: P 19 06 083.4

Anmeldetag: 7. Februar 1969

Offenlegungstag: 13. August 1970

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung reduzierter Schwefelfarbstoffe

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Cassella Farbwerke Mainkur AG, 6000 Frankfurt-Fechenheim

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Frind, Dr. Horst; Held, Dr. Christian; 6000 Frankfurt;
Aman, Dr. Horst, 6050 Offenbach

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 906 083

CASSELLA FARBWERKE MAINKUR
AKTIENGESELLSCHAFT
6000 FRANKFURT (MAIN) - FECHENHEIM

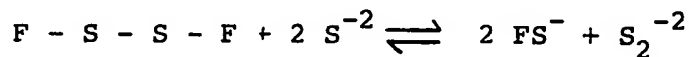
Ref. 2857

6 Frankfurt (Main)-Fechenheim,
den 6. Februar 1969

Dr.Ur/mi

Verfahren zur Herstellung reduzierter Schwefelfarbstoffe

Es ist bekannt, daß wasserunlösliche Schwefelfarbstoffe durch Reduktion mit Schwefelnatrium löslich und dabei faseraffin werden. Ebenso ist es bekannt, als Thioschwefelsäurederivate vorliegende wasserlösliche Schwefelfarbstoffe durch Reduktion mit Schwefelnatrium faseraffin zu machen. Für diese Reduktion ist jedoch ein erheblicher Überschuß an Reduktionsmittel erforderlich, da die Umsetzung in Form einer Gleichgewichtsreaktion beispielsweise nach folgendem Schema abläuft:



F = Rest des Schwefelfarbstoffs

Die für die Reduktion erforderlichen großen Mengen an Schwefelnatrium ziehen erhebliche Schwierigkeiten in der Abwasserbeseitigung nach sich, so daß angesichts der steigenden Anforderungen an die Reinhaltung der Gewässer die Wirtschaftlichkeit des Färbens mit Schwefelfarbstoffen zunehmend belastet wird.

Völlig überraschend wurde nun gefunden, daß sowohl wasserunlösliche als auch wasserlösliche Schwefelfarbstoffe unter Erhalt ihrer Stabilität und ohne Verwendung eines Schutzgases elektrolytisch reduziert werden können. Die erfindungsgemäße elektrolytische

Reduktion erfolgt in einer Diaphragmazelle. Als Kathodenmaterial finden vorzugsweise Metalle bzw. Metall-Legierungen hoher Wasserstoffüberspannung Verwendung, wie beispielsweise solche aus Blei oder Chromnickelstahl. Die wässrige Dispersion oder Lösung des jeweiligen Farbstoffs bildet den Katholyten, der gerührt oder umgepumpt wird. Zur Erreichung der Leitfähigkeit des Katholyten genügt normalerweise der im Farbstoff als Verunreinigung vorliegende Elektrolytgehalt. Sollte dieser nicht ausreichen, kann die Leitfähigkeit durch Zusatz von Salz oder Lauge erhöht werden. Die Konzentration des zu reduzierenden Farbstoffs ist innerhalb weiter Grenzen variabel, soll jedoch aus Wirtschaftlichkeitsgründen 5 Gew.% nicht unterschreiten. Besonders gute Ergebnisse werden im Konzentrationsbereich von 10 - 20 Gew.% erzielt. Bei Verwendung von Farbstoffdispersionen mit einem Gehalt von über 30% können gewisse Schwierigkeiten in der Rührbarkeit und Umpumpbarkeit des Katholyten auftreten. Prinzipiell sind jedoch höhere Farbstoffkonzentrationen bis zu etwa 50% günstiger, da auf diese Weise eine Erhöhung der Stromausbeute erzielt werden kann.

Als Diaphragma verwendet man zweckmäßigerweise ein poröses Tondiaphragma. Es enthält den Anolyten und trennt diesen vom Katholyten ab. Als Anolyt findet entweder eine wässrige Lauge, wie beispielsweise 4n-Natronlauge, oder eine wässrige Salzlösung, wie beispielsweise 2n-Natriumsulfatlösung, Verwendung. Als Anodenmaterial dienen Edelmetalle, z.B. Platin, oder Graphit.

Die Elektrolyse kann im Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und etwa 100° durchgeführt werden. Eine Temperaturerhöhung bewirkt insbesondere bei unlöslichen Schwefelfarbstoffen eine Verbesserung der Stromausbeute und setzt die Badspannung herab. Günstige Ergebnisse im Hinblick auf Stromausbeute und geringe Verdunstung werden insbesondere bei Temperaturen zwischen 50° und 80° erzielt.

Die Stromdichte kann im Bereich von etwa 0,005 bis 0,05 A/cm², vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,04 A/cm² variiert werden. Die Badspannung liegt je nach geometrischer Anordnung der Elektroden, der Dichte des Diaphragmas, der Leitfähigkeit der Lösung bzw. Dispersion und der Temperatur zwischen 3 und 6 Volt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf alle Arten wasserunlöslicher oder wasserlöslicher Schwefelfarbstoffe anwendbar.

Der Endpunkt der Reduktion wird bei Verwendung wasserunlöslicher Schwefelfarbstoffe durch Tüpfelproben ermittelt, während er sich bei der Elektrolyse wasserlöslicher Schwefelfarbstoffe an einsetzender Wasserstoffentwicklung zeigt. In einigen Fällen hat sich in Bezug auf die Ausbeute als günstig erwiesen, die Elektrolyse über diesen Zeitpunkt hinaus fortzuführen. Der Stromaufwand für die erfindungsgemäße Elektrolyse ist gering und beläuft sich in der Größenordnung von 0,5 - 1 kWh/kg.

Die erfindungsgemäß elektrolytisch reduzierten Farbstofflösungen sind an ihrer Oberfläche etwas luftempfindlich und bilden eine schützende Haut. Sie können durch Zugabe geringer Mengen an Reduktionsmitteln wie beispielsweise Sulfiden, Thiosulfaten, Sulfiten, Dithioniten, Thioharnstoffdioxid oder Zucker stabilisiert werden..

Die erfindungsgemäß hergestellten Lösungen elektrolytisch reduzierter Schwefelfarbstoffe können entweder unmittelbar zum Färben verwendet werden oder zu färbefertigen Farbstoffteigen umgearbeitet werden.

Beispiel 1:

80 g Immedialcarbon CBO (Colour Index Nr. 53185) werden in 400 ml Wasser dispergiert und in einer Diaphragma-Zelle an einer V4A-Kathode bei 60° mit einer Stromdichte von 0,01 A/cm² reduziert. Bei einer Stromstärke von 2,2 A ist die Reduktion nach 3 1/2 Stunden beendet, wie am positiven Ausfall der Tüpfelprobe erkannt wird. Das in dieser Weise hergestellte Schwefelfarbstoffpräparat kann in nachfolgender Weise zum Färben von Baumwollgewebe verwendet werden.

Mit einer Färbeflotte, die 175 g/l der nach obiger Vorschrift elektrolytisch reduzierten Farbstofflösung sowie 30 g/l Soda und 4 g/l Natriumhydrogensulfid enthält, wird ein Baumwollgewebe bei 25° imprägniert und auf eine Flottenaufnahme von 80%

abgequetscht. Das so behandelte Gewebe wird anschließend 40 Sek. bei 105° gedämpft, gespült und in üblicher Weise mit Bichromat-Essigsäure oxydiert. Man erhält so eine Schwarzfärbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Die bei der vorstehend beschriebenen Färbeweise anfallenden Abwässer enthalten erheblich geringere Mengen an Sulfid als die Abwässer, die bei der üblichen Färbeweise anfallen.

Beispiel 2:

40 g Immedialcarbon CBO (Colour Index Nr. 53185) werden in 400 ml Wasser dispergiert und in einer Diaphragma-Zelle an einer Bleikathode bei 60° mit einer Stromdichte von 0,01 A/cm² reduziert. Bei einer Stromstärke von 2,2 A ist die Reduktion nach 2 Stunden beendet, wie am positiven Ausfall der Tüpfelprobe erkannt wird. Das in dieser Weise hergestellte Schwefelfarbstoffpräparat kann in nachfolgender Weise zum Färben von Baumwollgewebe verwendet werden.

Wird die Elektrolyse mit doppelter Stromstärke vorgenommen, verringert sich die Reduktionsdauer auf die Hälfte.

Mit einer Färbeflotte, die 375 g/l der nach obiger Vorschrift elektrolytisch reduzierten Farbstofflösung sowie 30 g/l Soda kalz. und 5 g/l Glukose enthält, wird ein Baumwollgewebe

bei 25° imprägniert und auf eine Flottenaufnahme von 80% abgequetscht. Das so behandelte Gewebe wird anschließend 60 Sek. bei 105° gedämpft, gespült und in üblicher Weise mit Bichromat-Essigsäure oxydiert. Man erhält so eine Schwarzfärbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Die bei der vorstehend beschriebenen Färbeweise anfallenden Abwässer sind praktisch sulfidfrei und enthalten nur geringe Mengen reduzierender Substanzen.

Beispiel 3:

In entsprechender Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 40 g des nach der Vorschrift der USA-Patentschrift 2,395,117, Beispiel 1, hergestellten grünen Schwefelfarbstoffs in 400 ml Wasser dispergiert und in einer Diaphragma-Zelle an einer Bleikathode bei 60° mit einer Stromdichte von 0,01 A/cm² reduziert. Die Reduktion ist bei einer Stromstärke von 2,2 A, wie die Tüpfelprobe anzeigt, nach 7 Stunden beendet. Die reduzierte Farbstofflösung kann durch Zugabe von 1% Natriumthiosulfat stabilisiert werden und unmittelbar zum Färben verwendet werden. Man erhält hiernach grüne Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften. Die Abwasserbelastung ist bei Verwendung derartiger Farbstoffpräparate äußerst gering.

Beispiel 4:

500 ml einer 10%igen wässrigen Lösung von Hydrosollichtgelb G (Colour Index Solubilized Sulphur Yellow 5; Thioschwefelsäure aus Immediallichtgelb GWL, dessen Konstitution in Coll. Czech. Chem. Comm. 27, 1533-48 (1962) beschrieben ist) werden in einer Diaphragma-Zelle an einer Bleikathode bei einer Stromdichte von $0,02 \text{ A/cm}^2$ bei einer Temperatur von 60° reduziert. Bei einer Stromstärke von 4,4 A ist die Reduktion nach 1/2 Stunde beendet, wie sich durch auftretende Wasserstoffentwicklung anzeigt. Die erhaltene Farbstofflösung wird durch Zusatz von 1% Natriumsulfit stabilisiert und kann nach einer der in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Färbeweisen eingesetzt werden. Man erhält hiermit gelbe Färbungen von guten Echtheitseigenschaften.

Nach den in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Methoden wurden auch die in der folgenden Tabelle beschriebenen Farbstoffe unter den jeweils angegebenen Bedingungen elektrolytisch reduziert:

Farbstoff	Farbstoffgehalt im Katholyten in Gew. %	Zusätze zum Katholyten in Gew. %	Kathoden- material	Anoden- material	Anolyt Temp. in °C	Strom- dichte (A/cm ²)	Energiebedarf in Kilowatt- stunden pro kg Farbstoff
Immedial- carbon CBO (C.I.Nr. 53185)	25	-	VA-Stahl	Platin 4nNaOH	80	0,02	0,5
Immedial- neublau FBL (C.I.Nr. 53470)	10	-	"	Graphit 2nNa ₂ SO ₄	60	0,01	0,25
Immedialgrün GG (C.I.Nr. 53570)	10	-	Blei	Platin 4nNaOH	60	0,01	0,4
Immedialgelb D (C.I.Nr. 53090)	10	0,2% NaOH	VA-Stahl	"	60	0,01	1,0
Immediallicht- braun GGL (C.I.Nr. 53327)	15	-	Blei	Graphit 2nNaOH	60	0,01	0,75
Immediallichtgelb GVL Konstitution beschr. in Coll. Czech. Chem. Comm. 27,1533-48 (1962)	10	-	"	"	60	0,02	0,4

Farbstoff	Farbstoffgehalt im Katholyten in Gew. %	Zusätze zum Kathoden- Katholyten in Gew. %	Anoden- material	Anolyt in C	Strom- dichte in Kilowatt- (A/cm ²)	Energiebedarf stunden pro kg Farbstoff
grüner Schwefel- farbstoff gemäß USA-Patentschrift 2,395,117, Beispiel 1	15	-	Blei	Platin 2nNa ₂ SO ₄	80 0,02	0,2
Hydrosolschwarz B (C.I.Nr. 53186)	10	-	VA-Stahl	" 4nNaOH	25 0,02	1
Hydrosollichtblau B (C.I.Nr. 53441)	15	0,5% Na ₂ CO ₃ 2% Na ₂ SO ₄	Blei	"	25 0,02	0,8
Hydrosollicht- grün 3B (C.I.Nr. 53572)	10	-	VA-Stahl	"	25 0,01	1
Hydrosollichtgelb G (Thioschwefelsäure aus Immediallicht- gelb GWL, Konstitution vergl. oben)	10	-	"	Graphit 2nNa ₂ SO ₄	60 0,02	1

Beispiel 5:

120 g Immedialcarbon CBO werden in 350 ml Wasser dispergiert, mit 12 g Natriumhydroxid versetzt und an einer Bleikathode bei 60° mit einer Stromdichte von $0,02 \text{ A/cm}^2$ in einer Diaphragmazelle reduziert. Bei einer Stromstärke von 4,4 A fällt die Tüpfelprobe nach 2 Stunden positiv aus. Die Elektrolyse wird dann noch für 90 Min. fortgesetzt. Nach Abschalten des Stroms wird der Katholyt unter Rühren mit 12 g Natriumhydroxid, 24 g Soda kalz. und 18 g Glukose versetzt. Die so erhaltene Lösung ist färbefertig und weist einen Gehalt von 22,4% an reduziertem Farbstoff auf.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung reduzierter Schwefelfarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man wässrige Dispersionen oder wässrige Lösungen wasserunlöslicher bzw. wasserlöslicher Schwefelfarbstoffe einer elektrolytischen Reduktion unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei 50-80° durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einer Stromdichte zwischen 0,01 und 0,04 A/cm² durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erfindungsgemäß durch elektrolytische Reduktion hergestellten Schwefelfarbstofflösungen durch Zugabe geringer Mengen eines Reduktionsmittels stabilisiert werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.